



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0016116
(43) 공개일자 2011년02월17일

(51) Int. Cl.

H01M 8/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0073651

(22) 출원일자 2009년08월11일

심사청구일자 2009년08월11일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

연세대학교 산학협력단

서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교

(72) 발명자

이중훈

경기 과천시 별양동 6번지 주공5단지 501-1202

하상부

서울특별시 중랑구 신내2동 신내8단지두산아파트
805-106

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박보경, 송경근

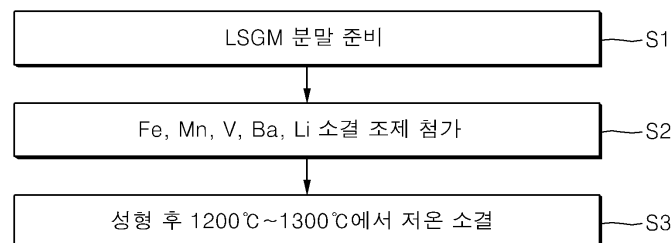
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 고체산화물 연료전지용 고체전해질 제조 방법 및 이를 이용한 고체산화물 연료전지 제조 방법

(57) 요약

중온 고체산화물 연료전지의 고체전해질로 널리 사용되는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM: $0.08 < x < 0.22$, $0.15 < y < 0.25$)의 특성을 그대로 유지하면서 기존의 높은 소결온도($\geq 1500^\circ\text{C}$)를 소결조제를 통해 낮추는 방법을 제공한다. 본 발명에 따르면 La, Sr, Ga 및 Mg 성분을 갖는 원료 분말에 소결조제로서 Fe, Mn, V, Ba 및 Li 중 적어도 어느 하나를 첨가하여 $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ 에서 소결할 수 있는데, 순수한 LSGM과 비교하여 상순수성, 밀도, 전기전도도 특성을 저하시키지 않고 소결온도를 낮출 수 있다. 따라서, LSGM의 특성을 유지하면서 고체산화물 연료전지용 고체전해질을 낮은 소결온도에서 제조할 수 있어 음극과 동시소결이 가능해진다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

조윤호

인천광역시 강화군 강화읍 관청2리 198-19번지

강윤찬

서울특별시 광진구 구의3동 현대2단지아파트
202-1701

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 CS070157C0211612

부처명 (재)서울특별시시정개발연구원

연구관리전문기관

연구사업명 기술기반구축사업

연구과제명 저온형 차세대 SOFC 스택 개발(서울시 기술기반 협동과제-2차)

기여율

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2008년 12월 01일 ~ 2009년 11월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

La, Sr, Ga 및 Mg 성분을 갖는 원료 분말에 Fe, Mn, V, Ba 및 Li 중 적어도 어느 하나를 포함하는 조성의 소결 조제를 혼합하여 성형 후 소결하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 고체전해질 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 원료 분말의 조성은 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM: $0.08 < x < 0.22$, $0.15 < y < 0.25$)인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 고체전해질 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 소결하는 단계의 온도는 $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 고체전해질 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 소결조제는 원료 분말에 대해 $0.1 \sim 2 \text{ mol}\%$ 혼합하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지용 고체전해질 제조 방법.

청구항 5

음극 성형체 위에 고체전해질 성형체를 적층하는 단계; 및

상기 음극 성형체와 고체전해질 성형체를 $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ 에서 동시소결하는 단계를 포함하며,

상기 고체전해질 성형체를 형성하는 단계는

La, Sr, Ga 및 Mg 성분을 갖는 원료 분말에 Fe, Mn, V, Ba 및 Li 중 적어도 어느 하나를 포함하는 조성의 소결 조제를 혼합하여 성형하는 것을 특징으로 하는 고체산화물 연료전지 제조 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)용 고체전해질 제조 방법 및 이를 이용한 고체산화물 연료전지 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 고체전해질 중 페로브스카이트 구조의 다성분계 고체산화물 전해질인 란타넘 갈레이트계 산화물 소결체 제조 방법 및 이를 이용한 고체산화물 연료전지 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 통상 연료전지라 함은 수소나 천연가스 등의 연료를 산소와 반응시켜 전기를 생산하는 장치로서, 높은 효율과 무공해, 무소음 등의 특성으로 인하여 미래의 주요한 에너지 기술의 하나로 인식되고 있다. 연료전지에는 여러 가지 종류가 있는데 이 중 고체산화물 연료전지(SOFC)는 고체전해질, 수소가 산화되는 음극(anode), 그리고 산소가 이온화되는 양극(cathode)으로 구성되며, 통상 고체전해질을 소결하여 치밀한 소결체로 먼저 제조한 뒤 소결체 한쪽 면에는 음극 재료를 그리고 다른 쪽 면에는 양극 재료를 코팅하여 열처리함으로써 제작하게 된다.

[0003] 대표적인 고체전해질은 형석 구조의 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)로서, 높은 이온전도성, 극히 낮은 전자전도성, 환원 분위기에서의 장기적인 안정성 등 고체산화물로서 사용되기에 적합한 특성을 갖추고 있다. 다만, 이를 이용한 고체산화물 연료전지의 작동을 위해서는 고체산화물의 이온전도성을 높이기 위해 1000°C 정도의 온도를 필요로 하는 단점이 있다.

- [0004] 고체산화물 연료전지의 작동 온도를 800℃ 이하로 낮추게 되면, 연료전지의 제조 단가를 크게 낮출 수 있다. 작동 온도를 낮추는 방법으로는, 고체전해질의 두께를 감소시켜 저항을 낮추고 전극을 지지체로 구성하는 방법과 중저온에서도 이온전도도가 높은 신규 고체전해질로 대체하는 방법이 있다.
- [0005] 중저온에서 높은 이온 전도성을 갖는 소재로서는, 스칸디아 치환형 지르코니아, 가돌리니아 치환형 세리아(GDC), 사마륨 치환형 세리아(SDC) 등의 형식 구조 산화물과, LSGM(Sr- and Mg- doped LaGaO₃)과 같은 페로브스카이트 구조의 양이온 치환형 란타늄 갈레이트 등이 제안되어 있다.
- [0006] LSGM은 높은 이온전도도 때문에 중온의 SOFC 전해질 재료로 유망하며, 800℃에서 산소 이온전도도가 0.15 S/cm로 YSZ보다 3배 정도 높다. 그런데, LSGM을 기반으로 한 연료전지의 제조에 있어서 핵심기술은 LSGM/연료극의 계면안정성 확보로, 이를 원천적으로 해결하기 위해서는 LSGM의 저온소결(소결온도 : 1400℃ 이하)이 가장 중요하다. LSGM은 4가지 성분의 산화물이 들어 있고, 이들이 페로브스카이트 구조의 단일상을 나타내기 위해서는 고온의 열처리(하소) 및 소결온도가 요구된다. 예를 들면, 고상반응법에 의해 LSGM를 형성하기 위해서는 1200℃의 하소온도가 필요하며, 고온의 하소에 의해 제조된 미분말을 이용하여 소결할 경우 1400℃ 이상의 고온이 요구되어지고 있다.
- [0007] 여러 가지 제조공정을 도입하여 소결온도를 낮추는 노력이 시도되고 있지만 1400℃ 이하의 온도에서는 치밀한 소결체를 얻는 것은 매우 어려우며 LSGM 단일상을 얻기가 매우 힘들고, 밀도가 낮아져 전해질로서의 성능이 저하되고, 이차상의 존재로 인해 전기전도도가 나빠지는 문제점들이 있는 것으로 알려져 있다. 1400 ~ 1500℃ 이상의 온도에서 소결될 경우 LSGM 내의 La 성분이 연료극 쪽으로 확산되고, Ni-GDC, Ni-SDC, Ni-LDC(란타늄 치환형 세리아), Ni-LSGM 등의 연료극으로부터 Ni이 LSGM 쪽으로 확산되어 계면에 LaNiO₃ 상을 형성하는 것으로 알려져 있다. 계면 부근의 LSGM에서는 La가 부족하게 되므로 LSGM 상태로 존재하지 못하고 LaSrGa₃O₇ 등과 같은 이차상이 생성되는 등의 문제가 발생한다. 따라서, 전해질과 음극 사이의 계면에 LDC의 완충층을 형성하는 것이 일반적이다.
- [0008] LSGM 저온소결 분말 합성을 위해 유기 전구체(organic precursor)를 사용하는 법, 카보네이트(carbonate) 공침법, 구연산(citric acid)법, 마이크로웨이브 중합(microwave polymerization)법, 글리신(glycine)법 등이 적용되고 있고, 저온소결을 위해 스파크 플라즈마(spark plasma) 소결, 열간 정수압(hot isostatic pressing ; HIP) 소결, 마이크로웨이브 소결 등이 적용되고 있지만, 현재까지 제안된 방법으로는 LSGM/연료극의 안정성을 확보할 수 있는 저온소결용 미분말이 합성되지 못하고 있고, 상용적인 방법에 의한 저온소결이 이루어지지 않은 상태이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0009] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 저온소결로 고체산화물 연료전지용 고체전해질을 제조하는 방법, 그리고 이 방법을 이용해 고체산화물 연료전지를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- [0010] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명에 따른 고체전해질 제조 방법에서는 La, Sr, Ga 및 Mg 성분을 갖는 원료 분말에 Fe, Mn, V, Ba 및 Li 중 적어도 어느 하나를 포함하는 조성의 소결조제를 혼합하여 성형 후 소결하는 단계를 포함한다.
- [0011] 상기 원료 분말의 조성은 La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}인 것이 바람직하며, 상기 소결하는 단계의 온도는 1200 ~ 1300℃로 하여도 치밀화에 문제가 없다. 상기 소결조제는 원료 분말에 대해 0.1 ~ 2 mol% 혼합하는 것이 바람직하다. 0.1 mol% 이하로 첨가할 경우 소결촉진의 효과가 크지 않고 2 mol% 이상을 첨가할 경우 상순수성 및 전기전도도가 저하되기 때문이다.
- [0012] 본 발명에 따른 고체산화물 연료전지 제조 방법에서는 음극 성형체 위에 고체전해질 성형체를 적층한 후 상기 음극 성형체와 고체전해질 성형체를 1200 ~ 1300℃에서 동시소결하는 단계를 포함하는데, 상기 고체전해질 성형체를 형성하는 단계는 La, Sr, Ga 및 Mg 성분을 갖는 원료 분말에 Fe, Mn, V, Ba 및 Li 중 적어도 어느 하나를 포함하는 조성의 소결조제를 혼합하여 성형하는 것을 특징으로 한다.

효 과

[0013] 본 발명에 따르면, 중온 고체산화물 연료전지용 고체전해질 재료인 LSGM의 특성을 그대로 유지하면서도 기존의 높은 소결온도($\geq 1500^{\circ}\text{C}$)를 소결조제를 통해 $1200 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ 로 낮출 수 있다. 본 발명에서 제안하는 소결조제는 고체전해질의 소결온도를 감소시키면서 상순수성 및 이온전도도는 향상시킨다. 따라서, 고체전해질/연료극의 계면에서 발생하는 고저항의 이차상 생성을 억제할 수 있어 고체전해질/연료극의 계면안정성을 높일 수 있다.

[0014] 본 발명에서와 같이 소결조제 첨가를 통해 LSGM의 소결온도를 1300°C 이하로 낮출 경우에는 음극지지체형 단위 셀 구성시 음극과 전해질 계면의 안정성 확보로 완충층이 불필요하게 되며, 또한 음극과 전해질의 동시소결이 가능해지는 등 장점이 있다. 동시소결을 하면 공정시간의 단축과 에너지 비용의 절감 효과가 있게 될 뿐만 아니라 소결 중 성형체에 발생할 수 있는 열 충격의 위험도 제거할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 첨부 도면들을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명의 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예로 한정되는 것으로 해석되어져서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소의 형상 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장되어진 것이다.

[0016] 도 1은 본 발명에 따른 LSGM 고체전해질 제조 방법의 순서도이다.

[0017] 먼저, La, Sr, Ga 및 Mg 성분을 갖는 원료 분말, 바람직하기로는 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) 분말을 준비한다(단계 S1). 이 분말은 상용의 분말을 이용하여도 되고 새로 합성하여 이용하여도 된다. 이하에서는 GNP법으로 합성하는 예를 든다.

[0018] 먼저 원료물질의 출발염으로써 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 그리고 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 LSGM을 구성하는 각 금속 La, Sr, Ga 및 Mg의 질산염을 화학양론적 칭량을 통해 증류수에 녹인 다음, 글리신/질산염 몰비가 1.0이 되도록 글리신($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, Sigma)을 칭량, 녹여서 수용액을 제조한다. 이 때, 수용액은 적절히 저어주면서 80°C 온도로 10시간 정도 유지시켜 젤 상태로 만들고, 이를 $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하여 폭발시켜 LSGM 전구체를 얻는다. LSGM 전구체를 1000°C 에서 2시간 하소한 후 알코올을 용매로 하여 24시간 불밀하고, 건조 및 분쇄하여 LSGM 미분말을 얻는다. 이 과정은 LSGM 미분말을 얻는 대표적인 공정을 설명하는 것으로, 고상반응법, 초음파분무열분해법, 탄산염 공침법 등 다른 방법에 의해 제조된 LSGM 분말을 이용하여도 동일한 발명 효과를 얻을 수 있다.

[0019] 다음, 단계 S1에서 준비한 LSGM 분말에 본 발명 특유의 소결조제로 Fe, Mn, V, Ba 및 Li 중 적어도 어느 하나를 첨가한다(단계 S2). 소결조제 성분을 위한 첨가제 원료물질로는 각각 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, V_2O_5 , $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, 그리고 $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ 를 사용하여 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , V^{5+} , Ba^{2+} 및 Li^{+} 와 같은 이온 형태로 첨가할 수 있으며, 이러한 성분을 첨가할 수 있는 것이면 첨가제 원료물질 종류에 제한이 없다. LSGM 분말과 첨가제 원료물질의 균일한 혼합을 위해 알코올을 용매로 해서 24시간 불밀을 실시한 후 세척, 건조 및 분쇄하여 소결조제가 첨가된 혼합 LSGM 분말을 얻는다.

[0020] 다음에 $\Phi 10\text{mm}$ 몰드로 디스크를 성형한 후 150MPa 압력으로 CIP(Cold Isostatic Pressing)하는 등 적절히 성형하고, 1200°C 내지 1300°C 에서 저온소결한다(단계 S3). 소결시에는 1400°C 에서 4시간 하소한 분말을 소결로 안에 두어 소결용 분위기 분말로 사용할 수 있다.

[0021] 이렇게 소결하여 얻은 소결체는 고체전해질로 사용될 수 있으며, 한쪽 면에는 음극 재료를 그리고 다른 쪽 면에는 양극 재료를 핸드 페인팅(hand painting), 스크린 프린팅(screen printing) 또는 분사식 코팅과 같은 침적 방법을 사용하여 코팅하여 열처리함으로써 고체산화물 연료전지로 제작하게 된다. 한편, 여기서의 디스크 성형은 실험 및 평가의 편의성을 위해 선정되었으며 실제 연료전지의 고체전해질로 적용하려면 얇은 두께로 만들 수 있는 테이프 캐스팅(tape casting)과 같은 성형 방법이 유리할 수도 있다.

[0022] 다음의 실시예 등에서 자세히 설명하는 바와 같이 본 발명에 따라 소결조제를 첨가하여 LSGM 분말을 소결하면

매우 치밀한 소결체를 1200℃ 내지 1300℃의 저온에서도 얻을 수 있다. 또한 소결조제를 첨가하더라도 순수한 LSGM 상과 비교하여 상순수성과 밀도가 향상되고 전기전도도가 저하되지 않는다. 저온소결이 가능함에 따라 음극지지체형 단위셀 구성시 음극과 전해질 계면의 안정성 확보로 버퍼층이 불필요하게 되며, 음극과 전해질을 동시에 소결한 뒤 양극만을 별도의 공정에서 소결하거나 또는 음극과 전해질 그리고 양극을 순차적으로 성형한 후 그 모두를 한 번의 소결 공정에서 소결하는 동시소결(co-firing)도 가능해진다. 동시소결을 하면 공정시간의 단축과 에너지 비용의 절감 효과가 있게 될 뿐만 아니라 소결 중 성형체에 발생할 수 있는 열 충격의 위험도 제거할 수 있다.

[0023] 도 2는 본 발명에 따라 동시소결을 이용해 LSGM 고체전해질을 이용한 연료전지를 제조하는 방법의 한 예를 설명하기 위한 순서도이고, 도 3은 그에 따른 공정 단면도이다.

[0024] 먼저, 음극 성형체(10)를 만든다(도 2의 단계 T1, 도 3의 (a)).

[0025] 예를 들어 음극 재료로서 Ni-GDC, Ni-SDC, Ni-LDC, Ni-LSGM 등의 물질을 통상적인 세라믹스 성형 공정에 따라 성형하여 두께 약 1mm 내외의 성형체(10)로 만든다. 이 때 상기 성형체(10) 속에는 성형강도의 향상을 위하여 통상적인 유기결합제(binder)가 포함될 수 있다.

[0026] 다음, 상기 제조된 음극 성형체(10) 위에 고체전해질 성형체(20)를 형성하여 적층한다(도 2의 단계 T2, 도 3의 (b)).

[0027] 이 고체전해질 성형체(20)를 만드는 방법은 앞의 도 1을 참조하여 설명한 방법에서 소결 전의 과정까지 동일하다. 즉, LSGM 분말에 본 발명 특유의 소결조제로 Fe, Mn, V, Ba 및 Li (이들의 이온 형태인 Fe^{2+} 또는 Fe^{3+} , Mn^{2+} , V^{5+} , Ba^{2+} 및 Li^{+}) 중 적어도 어느 하나의 성분을 첨가한 혼합 분말을 만든 후 이것을 성형하여 음극 성형체(10) 위에 올린다. 음극 성형체(10)와 고체전해질 성형체(20)는 각각 따로 성형한 것을 단순히 적층하는 방법을 이용하거나 적층 후 프레스하여 어느 정도 물리적 결합을 도모하는 방법을 이용하거나 아니면 음극 재료 분말과 소결조제를 첨가한 LSGM 분말을 이용해 한 번의 성형으로 만들 수도 있다.

[0028] 계속하여 음극 성형체(10)와 고체전해질 성형체(20)의 적층 구조를 1200℃ 내지 1300℃에서 저온소결(H1)하여 소결체(30)를 얻는다(도 2의 단계 T3, 도 3의 (c)). 이 때에도 1400℃에서 4시간 하소한 분말을 소결로 안에 두어 소결용 분위기 분말로 사용할 수 있다.

[0029] 이 후 소결체(30) 위에 통상적인 세라믹스 분말 코팅법을 이용하여 두께 10 ~ 100 μ m 내외의 양극(40)을 성형(도 2의 단계 T4, 도 3의 (d))하며, 이 때의 양극(40) 재료는 통상적인 란타늄-스트론튬-망간 산화물(LSM)이나 란타늄-스트론튬-코발트-철 산화물(LSCF), 또는 란타늄-스트론튬-망간 산화물과 란타늄-스트론튬-코발트-철 산화물의 혼합 조성물 등이 사용될 수 있다.

[0030] 다음, 소결체(30)와 양극(40)을 열처리(H2)하여 연료전지(50)를 얻는다(도 2의 단계 T5, 도 3의 (e)).

[0031] 한편, 순서도나 공정단면도를 이용하여 설명하지는 않지만 음극-고체전해질-양극을 차례로 성형하고 한꺼번에 동시소결하여 고체전해질 연료전지를 제조할 수도 있다.

[0032] 이렇게 고체전해질의 저온소결을 통해 동시소결이 가능해짐으로써 공정시간의 단축과 에너지 비용의 절감을 통한 보다 경제성이 우수한 고체산화물 연료전지를 제조할 수 있게 된다.

[0033] 이하, 본 발명을 다음의 구체적인 실시예에 의거하여 보다 구체적으로 설명하겠는 바, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 한정되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게서 자명할 것이다.

[0034] 실시예에서는 GNP법으로 합성한 LSGM 미분말에 소결조제로 1mol%의 Fe^{2+} 및 Fe^{3+} , Mn^{2+} , V^{5+} , Ba^{2+} , Li^{+} 을 각각 첨가하여 1200℃, 4시간 및 1300℃, 4시간 소결하여 소결시편을 제조한 후 XRD 패턴, 밀도, 임피던스 측정을 통해 최적의 소결조제를 확인하였다. 그리고, 본 발명에 대한 비교예로 소결조제를 넣지 않은 순수한 LSGM 미분말을 이용, 1200℃ 및 1300℃에서 각 4시간 소결한 시편의 특성을 비교 분석하였다.

[0035] [실시예 1-1]

[0036] GNP법으로 합성하여 1000℃에서 2시간 하소한 $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSGM) 미분말에 소결조제로 1mol%의 Fe^{2+} 을 첨가하였다. 첨가제의 원료물질로는 $Fe(C_2H_3O_2)_2$ (Aldrich)을 사용하였다. 원료물질의 균일한 혼합을 위해 알코

울을 용매로 해서 24시간 불밀을 실시한 후 세척, 건조 및 분쇄하여 소결조제가 첨가된 혼합 LSGM 분말을 얻었다.

[0037] 다음에 $\Phi 10\text{mm}$ 몰드로 디스크를 성형한 후 150MPa 압력으로 CIP하고, 1200℃ 및 1300℃에서 각 4시간 소결하였다. 소결시에는 1400℃에서 4시간 하소한 분말을 소결용 분위기 분말로 사용하였다.

[0038] 이후 소결한 시편들의 XRD 패턴 분석, 아르키메데스(Archimedes)법으로 밀도 측정, 임피던스 분석기를 이용하여 300℃에서 시편의 비저항 측정을 실시하였다.

[0039] [실시예 1-2]

[0040] 상기 여타의 실험조건은 [실시예 1-1]과 동일하고, 소결조제로 1mol%의 Fe^{3+} 을 첨가하였다. 첨가제의 원료물질로는 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich)을 사용하였다.

[0041] [실시예 1-3]

[0042] 상기 여타의 실험조건은 [실시예 1-1]과 동일하고, 소결조제로 1mol%의 Mn^{2+} 을 첨가하였다. 첨가제의 원료물질로는 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma)을 사용하였다.

[0043] [실시예 1-4]

[0044] 상기 여타의 실험조건은 [실시예 1-1]과 동일하고, 소결조제로 1mol%의 V^{5+} 을 첨가하였다. 첨가제의 원료물질로는 V_2O_5 (Junsei)을 사용하였다.

[0045] [비교예 1-1]

[0046] 상기 여타의 실험조건은 [실시예 1-1]과 동일하고, 소결조제를 첨가하지 않은 순수한 LSGM 분말을 사용하였다.

[0047] [실시예 2-1]

[0048] 상기 여타의 실험조건은 [실시예 1-1]과 동일하고, 소결조제로 1mol%의 Ba^{2+} 을 첨가하였다. 첨가제의 원료물질로는 $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (Sigma-Aldrich)을 사용하였다.

[0049] [실시예 2-2]

[0050] 상기 여타의 실험조건은 [실시예 1-1]과 동일하고, 소결조제로 1mol%의 Li^+ 을 첨가하였다. 첨가제의 원료물질로는 $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ (Aldrich)을 사용하였다.

[0051] [비교예 2]

[0052] [비교예 1] 과 동일하다.

[0053] 도 4, 도 5, 도 6은 실시예 1-1, 1-2, 1-3, 1-4 및 비교예 1에 의해 제조된 소결시편의 밀도, XRD 패턴, 임피던스 분석결과를 각각 나타낸다.

[0054] 먼저 도 4를 참조하면, 1200℃에서 4시간 소결한 결과 그래프 (a)와 1300℃에서 4시간 소결한 결과 그래프 (b)에서 보는 바와 같이, 비교예 1의 순수한 LSGM 소결시편(pure)과 비교해 볼 때 각각의 Fe^{2+} Mn^{2+} , V^{5+} 의 소결조제가 첨가된 실시예 1-1, 실시예 1-3, 실시예 1-4 시편의 경우 밀도가 모두 증가하는 것을 확인할 수 있다. 반면 Fe^{3+} 가 첨가된 실시예 1-2 경우에는 소결체의 밀도 향상이 거의 나타나지 않았다. 따라서, Fe^{2+} Mn^{2+} , V^{5+} 의 소결조제의 경우 밀도 향상 측면에서 우수한 소결조제로 평가된다.

[0055] 도 5는 소결시편의 XRD 패턴 양상을 보여준다.

[0056] 먼저 도 5의 (a)와 (b)는 순수한 LSGM 분말에 소결조제로 1 mol%의 Fe^{2+} 을 첨가하여 1200℃와 1300℃에서 소결한 실시예 1-1의 XRD 패턴과 순수한 LSGM 상으로만 1200℃와 1300℃에서 소결한 비교예 1의 XRD 패턴을 나타낸다. 실시예 1-1의 경우에 이차상인 LaSrGaO_4 가 비교예 1에 비하여 감소한 것을 확인할 수 있다.

[0057] 다음에 도 5의 (c)와 (d)는 1200℃에서 4시간 소결한 결과 그래프, 1300℃에서 4시간 소결한 결과 그래프로서

순수 LSGM 상과 비교하여 실시예 시편의 상순수성을 볼 수 있는 그래프이다. 상의 순수성을 확인하기 위한 지표로서는 순수한 LSGM 상의 주 피크($2\theta=32.4$, LSGM(112)면) 세기에 대한 이차상들 중에서 가장 큰 피크($2\theta=31.4$, LaSrGaO₄(103)면) 세기의 비, 즉 $I(103)/I(112)$ 를 사용하였다. 상기 $I(103)/I(112)$ 는 작을수록 상순수성이 큰 것이다.

[0058] 도 5의 (c)와 (d)에서 보는 바와 같이 본 발명 실시예 1-1 내지 1-4에 따라 Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , V^{5+} 가 첨가된 모든 경우에서 상순수성이 향상된 것을 볼 수 있다. 따라서, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , V^{5+} 의 소결조제의 경우 상순수성 측면에서 우수한 소결조제로 평가된다.

[0059] 도 6에 소결시편의 임피던스 측정결과를 나타내었다.

[0060] 먼저 도 6의 (a)와 (b)는 순수한 LSGM 분말에 소결조제로 1 mol%의 Fe^{2+} 를 첨가하여 1200℃와 1300℃에서 소결한 실시예 1-1의 임피던스 데이터와 순수한 LSGM 상으로만 1200℃와 1300℃에서 소결한 비교예 1의 임피던스 데이터를 나타낸다(ρ_{gi} : 입내 비저항, ρ_{gb} : 입계 비저항). 실시예 1-1의 경우에 비교예 1에 비하여 비저항이 감소하고, 전도도가 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0061] 다음에 도 6의 (c)와 (d)는 1200℃에서 4시간 소결한 결과 그래프, 1300℃에서 4시간 소결한 결과 그래프로써 순수 LSGM 상과 비교하여 실시예 시편의 입내 비저항, 입계 비저항, 총비저항값($\rho_{tot}=\rho_{gi}+\rho_{gb}$)을 나타낸 그래프이다. 소결조제 첨가에 의한 입내 비저항의 변화는 거의 나타나지 않은 반면, 입계 비저항은 Mn^{2+} 의 첨가를 제외하고는 감소했으며, Mn^{2+} 를 첨가한 경우에도 입계 비저항의 증가는 크지 않았다. 따라서, 실시예 1-1, 1-4의 Fe^{2+} , V^{5+} 의 첨가는 LSGM 고체전해질의 소결밀도의 증가, 상순수성의 향상, 총비저항의 감소 등 3 가지 효과를 나타내고, 실시예 1-3인 Mn^{2+} 첨가의 경우 밀도 및 상순수성이 향상되며, 실시예 1-2인 Fe^{3+} 첨가의 경우에는 총비저항이 효과적으로 감소된 것을 알 수 있다.

[0062] 도 7, 도 8, 도 9는 실시예 2-1, 2-2 및 비교예 2에 의해 제조된 소결시편의 밀도, XRD 패턴, 임피던스 분석결과를 나타낸다.

[0063] 도 7에서 보는 바와 같이, 순수한 LSGM 소결시편인 비교예 2와 비교해 볼 때 Ba^{2+} 및 Li^{+} 소결조제가 첨가된 실시예 2-1, 실시예 2-2 시편의 경우, (a) 1200℃와 (b) 1300℃ 소결온도에서 모두 밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0064] 도 8은 소결시편의 XRD 패턴 양상을 보여준다. 순수 LSGM 상과 비교하여 (a) 1200℃ 소결한 시편과 (b) 1300℃ 소결 시편의 상순수성을 나타내었다. Ba^{2+} 및 Li^{+} 를 첨가한 이후 1200℃에서 소결할 경우 상순수성이 향상되었으며, 소결온도를 1300℃로 증가시켰을 경우 Ba^{2+} 의 경우만 상순수성이 향상되었다.

[0065] 도 9에 소결시편의 임피던스 측정결과를 나타내었다. 순수 LSGM과 소결조제를 첨가한 경우를 비교하여 (a) 1200℃ 소결한 시편과 (b) 1300℃ 소결 시편의 입내, 입계, 총비저항값(ρ_{gi} , ρ_{gb} , ρ_{tot})을 나타내었다. 도 9에서 Ba^{2+} 및 Li^{+} 의 첨가에 의해 총비저항이 크게 변화되지 않음을 알 수 있다.

[0066] 이상의 결과를 종합하면, Fe^{2+} , V^{5+} 의 첨가는 LSGM 고체전해질의 소결밀도의 증가, 상순수성의 향상, 총비저항의 감소 등 3 가지 효과를 나타내고, Mn^{2+} , Ba^{2+} , Li^{+} 첨가의 경우 밀도 및 상순수성이 향상되며, Fe^{3+} 첨가의 경우에는 총비저항이 효과적으로 감소된다. 따라서, Fe, Mn, V, Ba 및 Li 중 적어도 어느 하나를 포함하는 조성의 소결조제를 혼합하여 소결한다면 밀도, 상순수성, 총비저항 특성 중 적어도 어느 하나를 개선할 수 있게 되는 것이다.

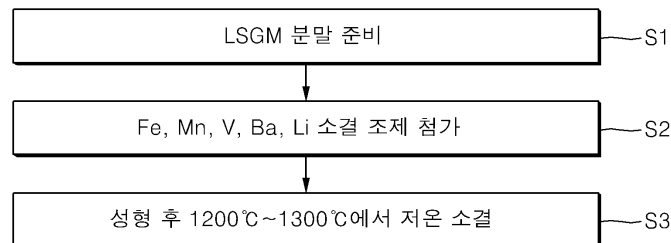
[0067] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능함은 명백하다. 본 발명의 실시예들은 예시적이고 비한정적으로 모든 관점에서 고려되었으며, 이는 그 안에 상세한 설명 보다는 첨부된 청구범위와, 그 청구범위의 균등 범위와 수단내의 모든 변형예에 의해 나타난 본 발명의 범주를 포함시키려는 것이다.

도면의 간단한 설명

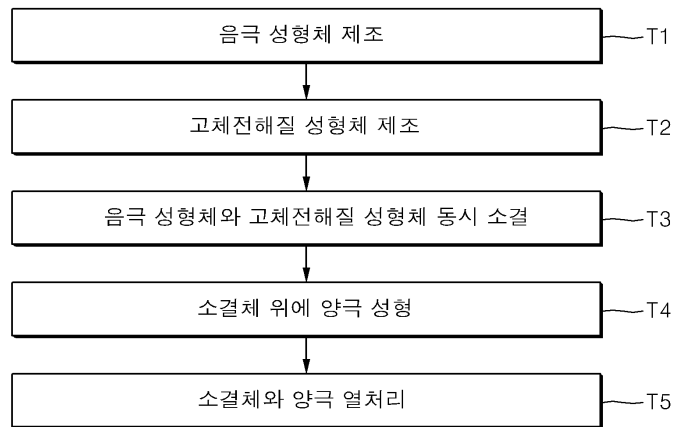
- [0068] 도 1은 본 발명에 따른 LSGM 고체전해질 제조 방법의 순서도이다.
- [0069] 도 2는 동시소결을 이용해 LSGM 고체전해질을 이용한 연료전지를 제조하는 방법의 한 예를 설명하기 위한 순서도이고 도 3은 그에 따른 공정 단면도이다.
- [0070] 도 4, 도 5, 도 6은 실시예 1-1, 1-2, 1-3, 1-4 및 비교예 1에 의해 제조된 소결시편의 밀도, XRD 패턴, 임피던스 분석결과를 각각 나타낸다.
- [0071] 도 7, 도 8, 도 9는 실시예 2-1, 2-2 및 비교예 2에 의해 제조된 소결시편의 밀도, XRD 패턴, 임피던스 분석결과를 각각 나타낸다.
- [0072] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- [0073] 10...음극 성형체
- [0074] 20...고체전해질 성형체
- [0075] H1...저온소결
- [0076] 30...소결체
- [0077] 40...양극
- [0078] H2...열처리
- [0079] 50...연료전지

도면

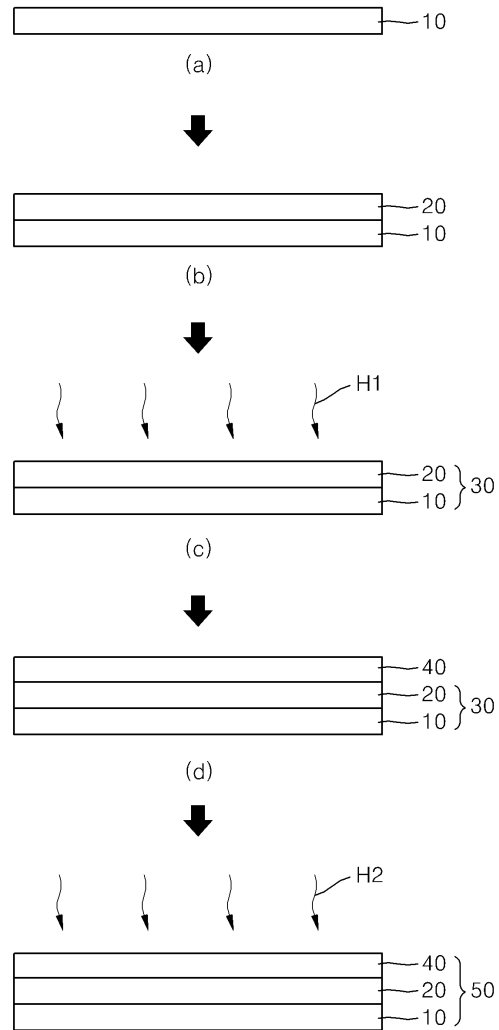
도면1



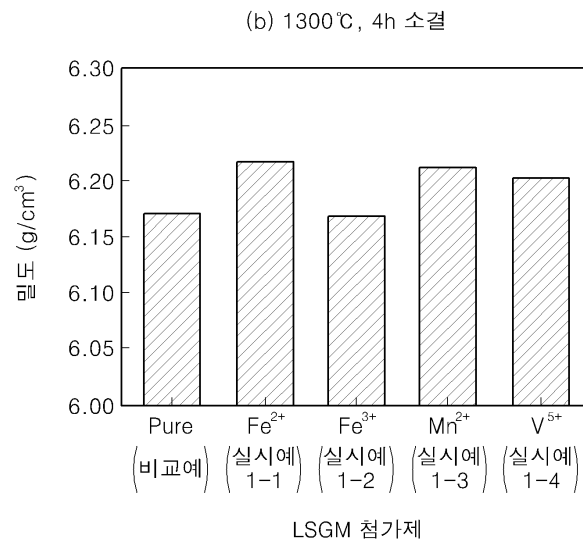
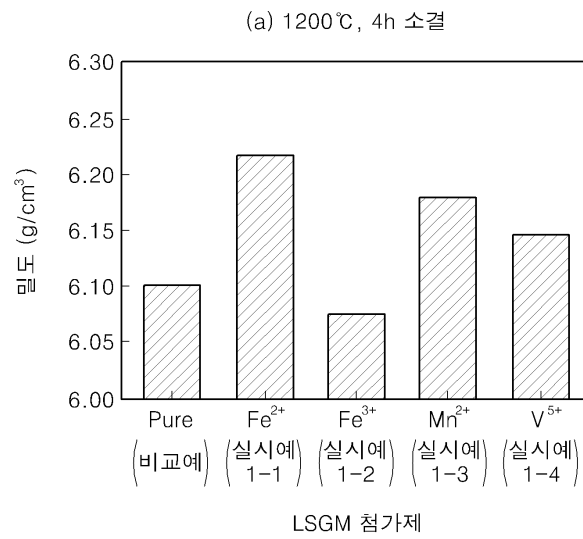
도면2



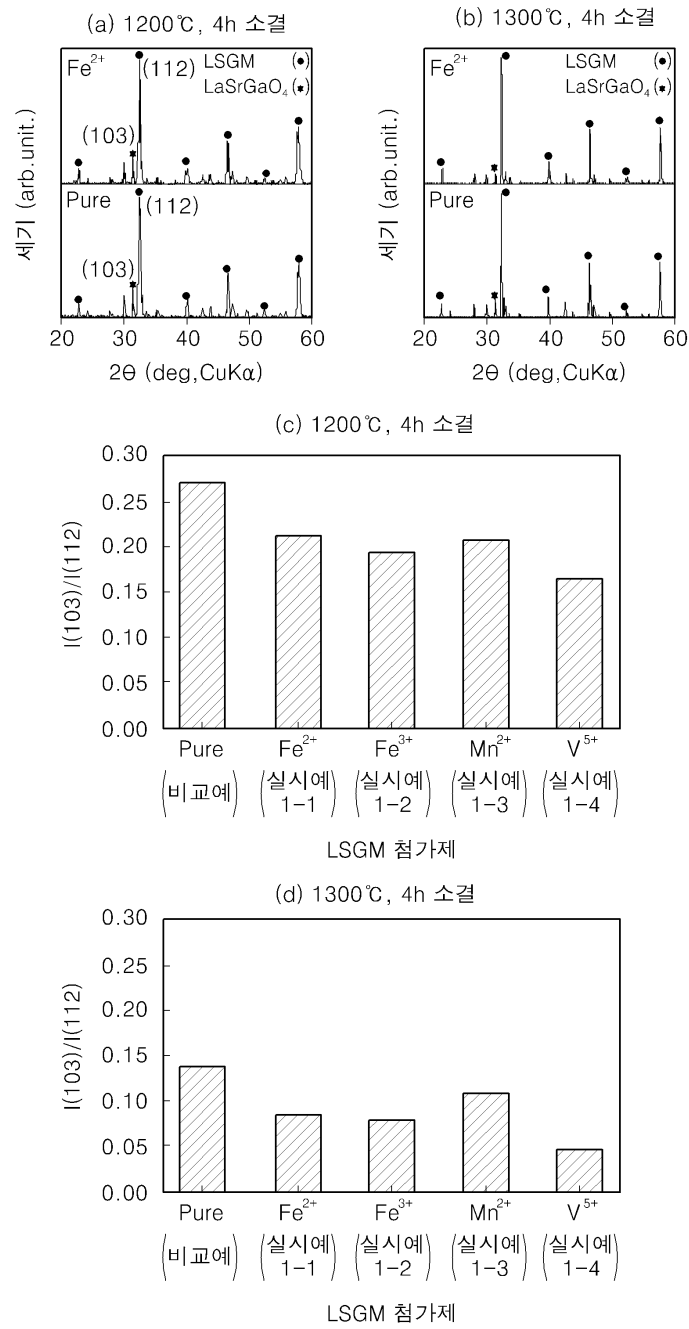
도면3



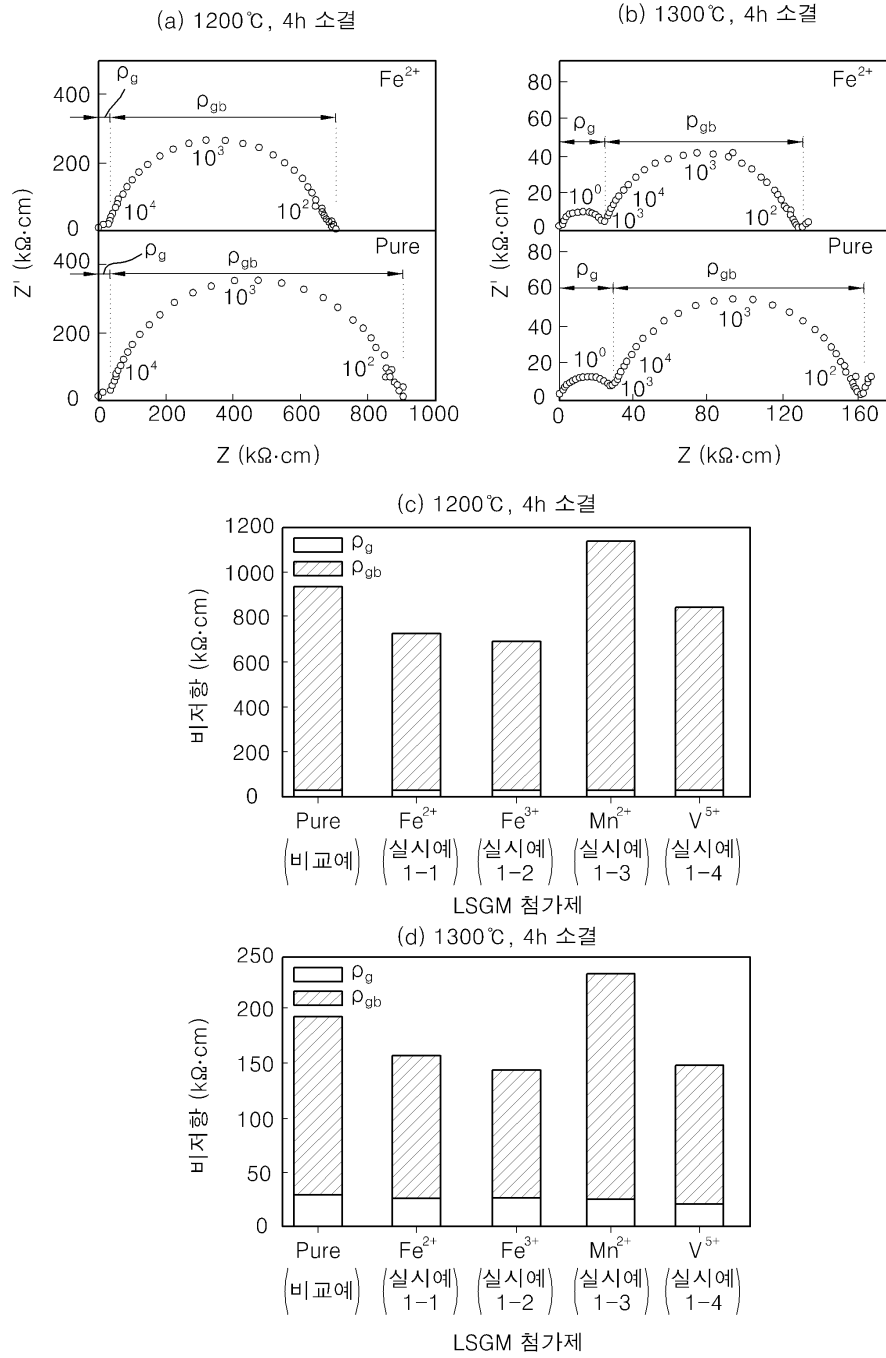
도면4



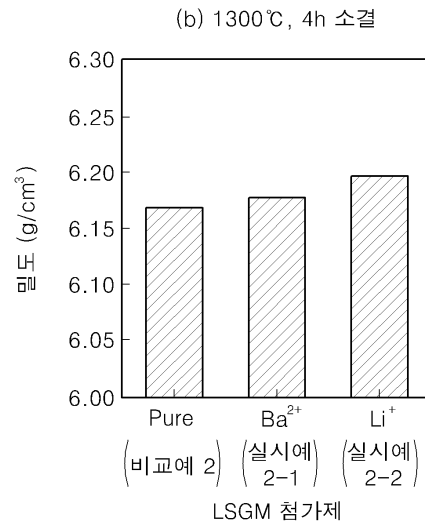
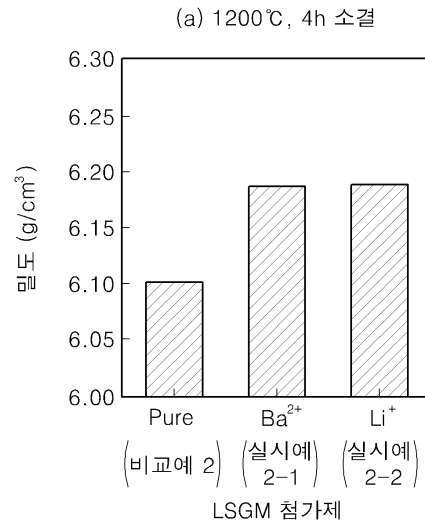
도면5



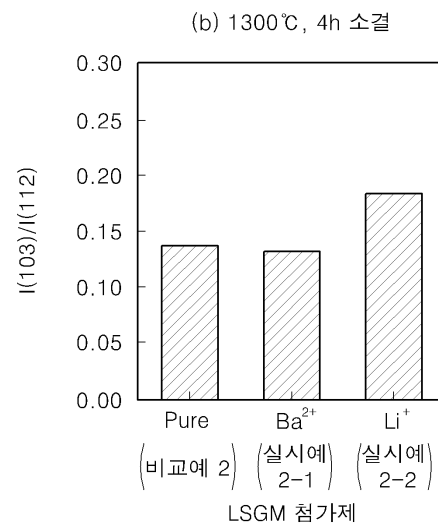
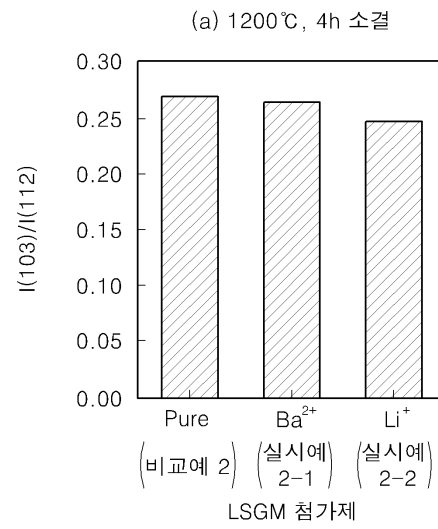
도면6



도면7



도면8



도면9

